

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2023

課題番号：19K05370

研究課題名(和文) 油水界面における電位自励発振現象を用いた金属用防錆油の防錆機構の解明

研究課題名(英文) Study of corrosion protection mechanism using electrical potential oscillation on interface between oil and water

研究代表者

砂田 聡 (Sunada, Satoshi)

富山大学・学術研究部都市デザイン学系・名誉教授

研究者番号：00206575

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：歯車等の複雑形状の部品には、安価で容易に成形可能なFe-Cu-C焼結材料で作られているが、高温多湿の雰囲気では容易に錆びる欠点がある。そこで防錆油を塗布して防錆している。これまで防錆油の性能を評価する方法が無かった。ここで筆者らは防錆油の防錆能力を評価する方法を独自開発した。その方法は水膜試験であり、これを使用して、防錆油の粘性が防錆能力に及ぼす影響を明らかにした。防錆油の粘性は防錆能力には影響せず、添加する表面活性剤の水成分を取り込む能力に有効的に作用することを明確にした。合わせて防錆が必要なMg合金の切削油についても防錆能力を水膜試験で評価できることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Fe-Cu-C焼結材料およびMg合金は、製造過程の短時間でも容易に錆びる材料には防錆油が必要であるが、その防錆能力を定量化する方法が今まで無かった。高性能ポテンショスタットを用いた水膜試験による電気化学測定により、再現性のある防錆能力の評価が可能になった。新開発水膜試験の研究成果を論文にしたため、水膜試験を世に広め、防錆添加剤の開発の効率化、それに伴う高性能防錆油の開発が可能になる。

研究成果の概要(英文)：Parts with complex shapes, such as gears, are made of sintered Fe-Cu-C material, which is inexpensive and easily formed, but has the disadvantage of rusting easily in a hot and humid atmosphere. Therefore, rust-preventive oil is applied to prevent rusting. Until now, there has been no method to evaluate the performance of rust-preventive oil. The authors have developed an original method to evaluate the rust-preventive ability of rust-preventive oils. The method is a water film test. Using this method, we clarified the effect of the viscosity of rust-preventive oil on its rust-preventing ability. It was clarified that the viscosity of rust-preventive oil does not affect the rust-preventive ability, but effectively affects the ability of the surface-active agent added to the oil to incorporate water components. It was also confirmed that the rust-preventive ability of cutting oils for Mg alloys, which require rust-prevention, can be evaluated by the water film test.

研究分野：腐食防食

キーワード：防錆能力 電気化学 自励発振

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

完成品に最も近い形状に容易に成形可能な焼結材料中で最も生産量が多いのが Fe-Cu-C 焼結材である。この焼結材料は歯車等の複雑形状の部品に多く用いられているが、その組成には、電気化学的にカソード極となる部分があり、腐食速度を著しく増加させてしまう宿命的欠点を持っている。Fe-Cu-C 焼結材を製造する過程でも、早々と赤さびが発生し、品質を保ったまま次工程に送れないのが現状である。

そこで、防錆油を塗布して空気中の酸素と水分を絶縁しているが、この防錆油の性能を評価する方法を独自開発した。この方法は図 1 に示す水膜試験法あり、錆びやすい焼結材試料をラボジャッキに乗せ、水平に保ち、その上に試験油を塗布し、さらにその上に少量の NaCl 溶液で水膜を作り、ガラス管ブリッジで NaCl 溶液と電気化学的に連結する。ポテンシostatを用いて、焼結材試料の浸漬電位を試験油を介して測定し、その経時変化を測定する。初期は試験油の絶縁性が大きく、防錆油の働きを示しているが、時間の経過とともに試験油中を NaCl 溶液が細管状に焼結材試料まで導通し、ポテンシostatが焼結材試料の電位を測定することになる。このポテンシostatが焼結材試料の電位を示すと同時に焼結材試料上に赤さびが発生しているため、この方法を用いて防錆油の性能を評価することができる。

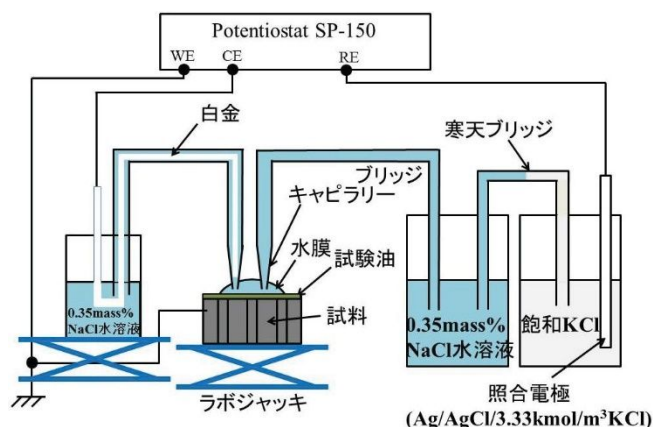


図 1. 水膜試験装置概略(保護膜の性能評価方法および保護膜の性能評価装置)

2. 研究の目的

従来、防錆油の性能を評価する確立された方法はなく、この新開発の水膜試験法が防錆油の性能評価が実用的に可能であることを確認することを目的とした。具体的には、防錆油の性能は粘度に依存すると一般的に考えられており、本申請前の予備実験では、防錆能力に及ぼす防錆油の粘度の影響は小さいことがわかりつつあったが、一般論に反する考え方には慎重に実験結果を持って示す必要性より、防錆油の防錆性能に及ぼすベース油粘度の影響を調べることを目的とした。

3. 研究の方法

防錆油の防錆能力に及ぼすベースオイル粘度の影響を調べるために、前述の水膜試験による浸漬電位の経時変化を調べ、電位が焼結材料の主成分である Fe の浸漬電位を示すまでの時間で防錆能力を評価した。この方法をさらに発展させ、水膜試験方法による分極曲線の測定を試みた。それは試験油が塗布された状態で外部エネルギーを使って焼結材試料の浸漬電位を中心に $-0.10[V]$ から $+0.10[V]$ を人工的に変化させて分極曲線を測定し、その分極曲線から防錆油が塗布された状態での焼結材試料の腐食速度を求める方法である。単なる分極曲線の測定は工業材料の腐食速度を求める研究に広く用いられているが、この水膜試験方法においても分極曲線を測定することを可能にし、後述する防錆油が塗布された状態での腐食速度に及ぼす防錆油の粘度の影響を明らかにした。

4. 研究成果

防錆油に添加する表面活性剤を一定にして、ベース油の粘度だけを変化させて、高粘性 ($5\text{mm}^2/\text{s}$)、中粘性 ($4\text{mm}^2/\text{s}$)、低粘性 ($3\text{mm}^2/\text{s}$) の 3 種の試験油を作った。図 2 に中粘性の試験油を塗布した場合の水膜試験の結果を示す。初期 350ks (97 時間) までの電位は $+0.15[V]$ を示し、安定な電位を維持している。350ks を超えて 610ks (169 時間) までは電位自励発信が頻発しているが防錆油の防錆能力が保たれている。610ks を超えると電位自励発信が続けて発生しているが電位が $+0.15[V]$ まで戻ることはなく、自励発信しながら徐々に電位が低下している。650ks (180 時間) を

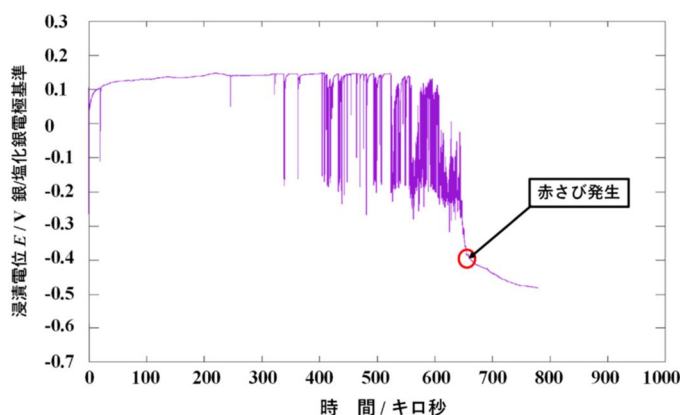


図 2. 水膜試験による浸漬電位の経時変化 中粘性の試験油

超えると電位自励発信がなくなり、電位は単調に低下し、図 2 中の で示す 651ks (181 時間) 時点で赤さびが検出され、防錆油の防錆能力がなくなったことを示す。ここでは中粘性の試験油の

結果を代表して示したが、高粘性および低粘性の試験油においても同様に、初期には電位は+0.15[V]を示し、中期には電位自励発信が見られ、後期には電位自励発信しても電位+0.15[V]まで戻らず徐々に自励発信しながら低下し、最終的には電位が単調に低下する現象を確認した。電位が単調に低下する間に赤さびが検出された。

図3に水膜試験法による各粘性の防錆油の各赤さびが検出されるまでの時間を示す。合わせて防錆油を塗布しない場合も示す。防錆油を塗布すると赤さびが発生するまでの時間が著しく長期化するが、高粘性の防錆油が最も長期化していない。また低粘性の防錆油が短期化することも見られず、粘性による防錆能力の差は小さいと判断された。また他方では、防錆能力が最も発揮される粘度が存在することも考えられた。

図4に水膜試験法を用いた分極曲線の測定結果を示す。防錆油を塗布しない場合も示す。これら各分極曲線の左に尖っている部分の電位は各試料の浸漬電位を示している。それより低い電位の曲線がカソード分極曲線、高い電位の曲線がアノード分極曲線をそれぞれ示す。防錆油を塗布する場合は塗布しない場合より浸漬電位が、0.23[V]高い。これは、防錆油塗布により、鉄の溶解反応を示すアノード反応が著しく抑制されていることが示された。一方、防錆油が塗布された試料は著しく差が見られないほぼ1カ所に存在し、塗布する防錆油の粘度には差が小さいことが示唆された。そこで、これらの分極曲線より Tafel 外挿法を用いて、塗布された防錆油の粘性が異なる各試料の腐食速度 I [A/cm^2] を求めた。その結果を次に示す。

図5に水膜試験法による分極曲線から求められた3種の異なる粘性の防錆油の腐食速度を示す。防錆油を塗布しない場合も示す。防錆油を塗布した場合の平均腐食速度は、防錆油を塗布しない場合と比較して 2.63×10^{-5} 倍小さくなる。防錆油としては大きな防錆能力が腐食速度の値からも明らかになった。3種の粘性の防錆油を塗布した場合を比較すると腐食速度に及ぼす防錆油粘性の影響は小さい。

上記のことをまとめると

- (1) 水膜試験法による自然浸漬電位測定より、油膜の粘度と防錆油の防錆能力には相関性は少ない。そのため、適切な低粘度の油を用いることによって、べた付きによる作業性の低下の問題を解決できる。
- (2) 水膜試験法による動電位分極曲線測定より、油膜を塗布してから30分の初期段階では腐食速度に及ぼす粘度の影響は小さく、油塗布による防錆効果は十分に大きい。

謝 辞

この科研費による研究が遂行できたことに幸せを感じ、協力していただいた方々に感謝と御礼を申し上げます。

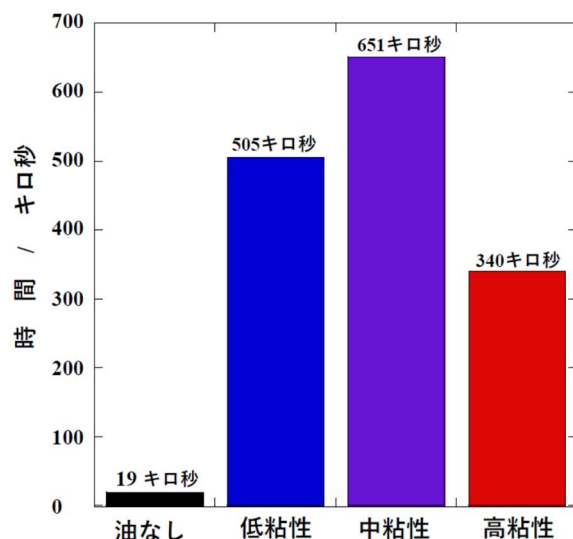


図3. 水膜試験法による各粘性の防錆油の赤さび検出までの時間

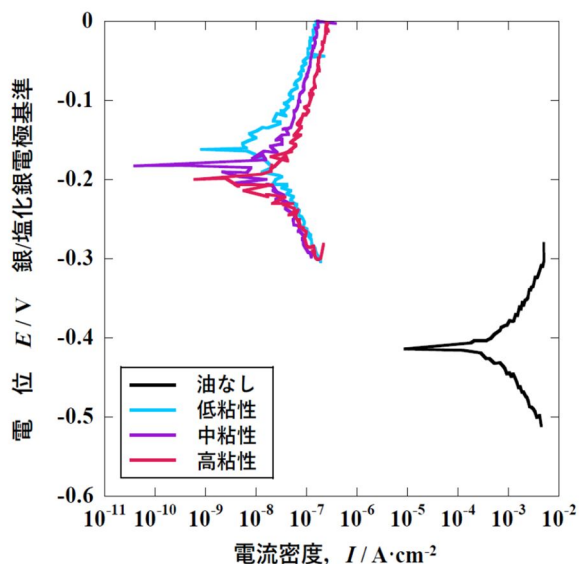


図4. 水膜試験法による各粘性の防錆油を塗布した電極の分極曲線

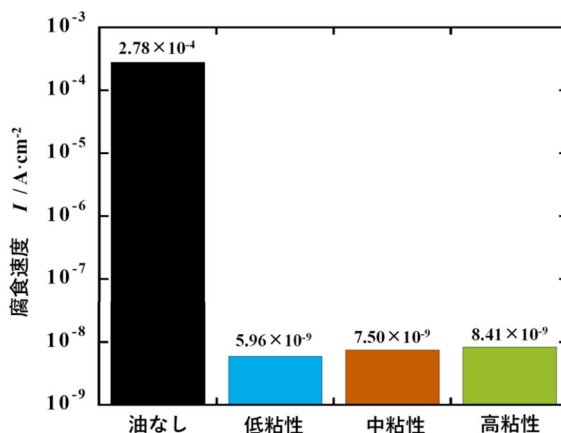


図5. 水膜試験法による分極曲線から求めた各粘性の防錆油が塗布された焼結材試料の腐食速度

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Mochisuke Kume, Daisuke Iwashima, Masahiko Hatakeyama, Satoshi Sunada	4. 巻 63 巻 5 号
2. 論文標題 The Effect of Base Oil Viscosity on the Corrosion Preventive Properties of the Rust Preventive Oils	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 716-719
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-MA2022001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 久米望介, 畠山賢彦, 砂田聡
2. 発表標題 Mg合金を用いた水溶液切削油の防錆能力評価
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期(171回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mochisuke Kume, Daisuke Iwashima, Masahiko Hatakeyama, Satoshi Sunada
2. 発表標題 The effect of base oil viscosity on the corrosion preventive properties of the rust preventive oils
3. 学会等名 International Conference on the Physical Properties and Application of Advanced Materials (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	畠山 賢彦 (Hatakeyama Masahiko) (30375109)	富山大学・学術研究部都市デザイン学系・准教授 (13201)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	久米 望介 (Kume Mochisuke)		
研究協力者	岩嶋 大輔 (Iwashima Daisuke)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関